

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260479

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 11-065484

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 11.03.1999

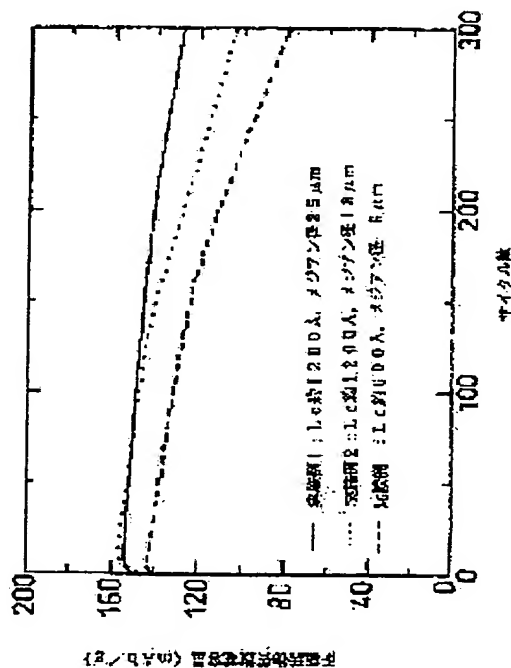
(72)Inventor : HONMA TAKAHIKO  
OKUDA NARUAKI  
NAKANO HIDEYUKI  
TAKEUCHI YOJI  
UKIYOU YOSHIO  
SASAKI ITSUKI  
KOBAYASHI TETSUO  
NORITAKE TATSUO  
MUKAI KAZUHIKO

## (54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive lithium ion secondary battery excellent in a cycle characteristic and a power characteristic without reducing the battery capacity by selecting suitable materials for a positive electrode active material and a negative electrode active material.

SOLUTION: This lithium ion secondary battery is so composed as to include a positive electrode using a lithium-nickel composite oxide having a regularly arrayed layer halite structure expressed by the formula:  $\text{LiNixM1yM2zO2}$  M1 is at least one kind selected from Co and Mn; M2 is at least one kind selected from Al, B, Fe, Cr and M2;  $x+y+z=1$ ;  $0.5 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.4$ ;  $0.001 < z < 0.2$  for a positive electrode active material, and a negative electrode using a graphitic material in a powder form having a crystal thickness in the c-axis direction of 1000 Å or more and the median diameter of the powder particles of 10-50 μm for a negative electrode active material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

- application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-260479

(P 2000-260479A)

(43) 公開日 平成12年9月22日(2000. 9. 22)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | テーマコード(参考) |
|----------------------------|-------|---------|------------|
| H 0 1 M                    | 10/40 | H 0 1 M | Z 5H003    |
|                            | 4/02  |         | C 5H014    |
|                            | 4/58  |         | D 5H029    |

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-65484

(22) 出願日 平成11年3月11日(1999. 3. 11)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 本間 隆彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

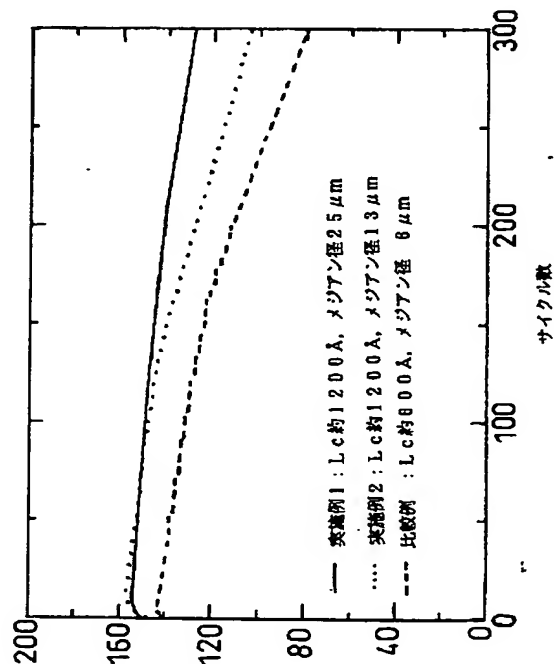
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質および負極活物質に適切な材料を選定することにより、電池容量を減じることなく、サイクル特性、パワー特性に優れかつ安価なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池を、組成式  $LiNi_xM1_yM2_zO_2$  ( $M1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種;  $M2$ はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種;  $x+y+z=1$ ;  $0.5 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.4$ ;  $0.001 < z < 0.2$ ) で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、c軸方向の結晶子厚み  $L_c$  が  $1000 \text{ \AA}$  以上であり、粉末粒子のメジアン径が  $10 \mu m$  以上  $50 \mu m$  以下である粉末状の黒鉛質材料を負極活物質に用いた負極とを含んでなるように構成する。



(8/4V) 電圧電流特性図

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式  $LiNi_xM1_zM2_zO_2$  ( $M1$ は  $Co$ 、 $Mn$  から選ばれた少なくとも 1 種;  $M2$ は  $Al$ 、 $B$ 、 $Fe$ 、 $Cr$ 、 $Mg$  から選ばれた少なくとも 1 種;  $x + y + z = 1$ ;  $0.5 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.4$ ;  $0.001 < z < 0.2$ ) で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、

$c$  軸方向の結晶子厚み  $L_c$  が  $1000 \text{ \AA}$  以上であり、粉末粒子のメジアン径が  $10 \mu m$  以上  $50 \mu m$  以下である粉末状の黒鉛質材料を負極活物質に用いた負極と、を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 前記リチウムニッケル複合酸化物の前記組成式の中の前記  $M1$  は  $Co$  であり、前記  $M2$  は  $Al$  である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 前記黒鉛質材料は、メソフェーズ小球体を  $2000^\circ C$  以上の温度で熱処理して得られたものである請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンの吸蔵・放出現象を利用したリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。リチウム二次電池では、正極にリチウム複合酸化物を用い、負極に炭素材料を用い、充放電に伴って両極へのリチウムイオンの吸蔵・放出を繰り返すロッピングチェア型の二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が最も多く用いられている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、 $4V$  級の作動電圧が得られるものとして、層状岩塩構造  $LiCoO_2$ 、層状岩塩構造  $LiNiO_2$ 、スピネル構造  $LiMn_2O_4$  がよく知られている。これらの中でも、合成の容易である、最も高い作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 $LiCoO_2$  を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】 ところが、 $LiCoO_2$  を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウムイオン二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えば

リチウムイオン二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な  $LiCoO_2$  を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】 この  $LiCoO_2$  に代わって期待されるのが、層状岩塩構造  $LiNiO_2$  である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においては  $LiCoO_2$  と大差ないが実効容量（電池を構成した場合に実際取り出すことのできる容量）において優れるという利点から、大きな容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】 ところが、この  $LiNiO_2$  は、実効容量が大きいことにより充放電に伴い多くのリチウムを吸蔵・放出するため、自身が大きな膨張・収縮を繰り返すことで結晶構造が崩壊しやすいという欠点がある。したがって、電池を構成した場合に、繰り返される充放電によって電池の放電容量が減少するという、いわゆるサイクル劣化が問題となる。特に、電池反応が活性化する高温下では一層劣化が進むことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途の場合、高温下でのサイクル劣化の少ないことも二次電池に求められる重要な特性の一つとなる。

【0007】 従来、 $LiNiO_2$  を活物質とした正極に起因するサイクル劣化の問題を解決する手段として、 $P$ 、 $B$  系化合物を  $LiNiO_2$  の表面に被覆、あるいは正極内へ添加するもの（特開平 4-231975 号公報等）、構成元素の一部を他元素で置換するもの（特開平 4-141954 号公報等）等があった。しかし、これらの手段は電池容量の低下を招く要因となり、またこれらの手段をもってしても実用的に満足のいくサイクル特性を有する二次電池を得ることは困難であった。

【0008】 一方リチウムイオン二次電池の負極活物質には、コークス、難黒鉛化性非晶質炭素等の、比較的低温で熱処理された結晶性の低い（黒鉛化度の低い）ものや、天然黒鉛、 $3000^\circ C$  近い高温で熱処理された人造黒鉛等が用いられている。一般的に、黒鉛化が進んだ天然黒鉛、人造黒鉛は、コークス、難黒鉛化性非晶質炭素等と比較して、導電性に優れ、これらを負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、レート特性、パワー特性が良好であって、例えば電気自動車用電源等のように急速充放電を必要とする用途の電池として好適なものになる。また、正極活物質として用いようとする  $LiNiO_2$  は、放電曲線の傾斜が大きく、平均電圧も  $LiCoO_2$  と比較して約  $0.1V$  低い。このことから、よりフラットな充放電特性もちかつ卑な電位をもつ高結晶性の黒鉛質材料が有利となる。ところが、繰り返される充放電による電池容量の低下は、黒鉛質材料にも起因して生じ、この黒鉛質材料を負極活物質とする場合にも、サ

イクル特性の向上が切望されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池の抱える上記問題を解決するためになされたものであり、正極活物質および負極活物質に適切な材料を選定することにより、電池容量を減じることなく、サイクル特性、パワー特性に優れかつ安価なリチウムイオン二次電池を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池は、組成式  $LiNi_xM_1yM_2zO_2$  ( $M_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； $M_2$ はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 < x < 0.95$ ； $0.01 < y < 0.4$ ； $0.001 < z < 0.2$ )で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、c軸方向の結晶子厚み $L_c$ が1000Å以上であり、粉末粒子のメジアン径が10μm以上50μm以下である粉末状の黒鉛質材料を負極活物質に用いた負極とを含んでなることを特徴とする。

【0011】本発明のリチウムイオン二次電池の正極活物質は、層状岩塩構造 $LiCoO_2$ より安価である層状岩塩構造 $LiNiO_2$ をベースとして、この $LiNiO_2$ の結晶構造の安定化を図るべく、Niサイトの一部を2種以上の所定元素の原子で置換させたものである。したがって、このリチウムニッケル複合酸化物は、電池容量を減じることなく、安価でかつサイクル特性の良好な二次電池を構成できるものとなる。

【0012】本発明のリチウムイオン二次電池の負極活物質には、c軸方向の結晶子厚み $L_c$ が1000Å以上であり、粉末粒子のメジアン径が10μm以上50μm以下である粉末状の黒鉛質材料を用いる。この黒鉛質材料は、結晶性（黒鉛化度）を表すパラメータであるc軸方向の結晶子厚み $L_c$ が1000Å以上あることで、かなり結晶性が高く、黒鉛化が進行した材料である。黒鉛化度高い炭素材料は、導電性に優れ、負極における電気抵抗が小さいことから、大電流を充放電する（高負荷）用途に用いられる二次電池に適した負極活物質となる。

【0013】また、本黒鉛質材料は、粒子径がメジアン径で10μm以上50μm以下となるように粒度調整されている。メジアン径において、10μm未満の粉状体を用いることは、負極を構成するために必要な、結着剤量を多くしなければならず、負極の電気抵抗を増大させる一因となる。さらに、活物質の比表面積が大きくなり、電解液の分解反応が活性化し、分解して生成された生成物が活物質粒子表面に付着することにより、二次電池のサイクル特性が悪化する。逆に、メジアン径が50μmを超えるのものをを用いることは、負極表面の平滑性が確保できず、負極作製上の問題があることに加え、突出した部分にリチウムデンドライトが生成し、電池の内

部短絡を引き起こす可能性があり、安全上の問題もある。メジアン径が10μm以上50μm以下という適切な範囲のものをを用いることで、サイクル特性が良好な二次電池を構成できることとなる。

【0014】したがって、上記正極活物質と負極活物質とを組み合わせる構成する本発明のリチウムイオン二次電池は、電池容量を減じることなく、サイクル特性、パワー特性に優れかつ安価であるという特質を有し、例えば、電気自動車用電源のような大出力電池、大容量電池としての用途の場合に、特に、実用的な二次電池となる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウムイオン二次電池の実施形態について、正極活物質、負極活物質、電池の構成および製造の順に、詳しく説明する。

〈正極活物質〉本発明の非水電解液二次電池は、上述したように、正極活物質に、組成式 $LiNi_xM_1yM_2zO_2$  ( $M_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； $M_2$ はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 < x < 0.95$ ； $0.01 < y < 0.4$ ； $0.001 < z < 0.2$ )で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いる。この、 $LiNi_xM_1yM_2zO_2$ は、役割の異なる $M_1$ 、 $M_2$ の2種以上の元素でNiサイトの一部を置換したものとなっている。置換させずにNiを存置させる割合つまり組成式におけるxの値で置換割合を規定すれば、 $0.5 < x < 0.95$ となる。 $x \leq 0.5$ の場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第2の相が生成するからであり、また、 $x \geq 0.95$ の場合は、置換効果が少なすぎて、目的とする良好なサイクル特性の電池を構成できないからである。なお、 $0.7 < x < 0.9$ の範囲とするのがさらに好ましい。

【0016】Co、Mnから選ばれる元素 $M_1$ は、主に、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する役割を果たしている。 $M_1$ での結晶構造安定化により、非水電解液二次電池のサイクル特性は良好に保たれ、特に高温下での充放電および高温下での貯蔵による電池容量の劣化が抑制される。サイクル特性の改善効果を十分に発揮させるために、 $M_1$ の置換割合、つまり組成式におけるyの値は $0.01 < y < 0.4$ とする。 $y \leq 0.01$ の場合は、構成される二次電池の結晶構造安定化が充分でないためサイクル特性が良好ではなく、 $y \geq 0.4$ の場合はリチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低下し好ましくない。なお、 $0.1 < y < 0.3$ とするのがより好ましい。さらに、置換する元素 $M_1$ はCoであることがより望ましい。Coには、元素置換による容量低下を抑えるとともに、得られる複合酸化物 $Li(Co, Ni)O_2$ は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点があるからである。

【0017】Al、B、Fe、Cr、Mgから選ばれる

元素M2は、主に、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるという役割を果たしている。この役割のため、M2の置換割合、つまり組成式における $z$ の値は、 $0.001 < z < 0.2$ とする。 $z \leq 0.001$ の場合は、安全性に対して十分な効果が得られなくなり、 $z \geq 0.2$ の場合は、正極の容量が低下してしまうため好ましくない。なお、 $0.01 < z < 0.1$ とするのがより好ましい。さらに、置換する元素M2には、Alを用いることがより望ましい。Alには、熱安定性を向上させつつ、容量低下を最小限に抑えるという利点があるからである。

【0018】例えば、組成式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を製造しようとする場合は、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Al(OH)_3$ をそれぞれ所定量混合し、酸素気流中で $850^\circ C$ 程度の温度で、20時間程度の時間焼成することによって、これを合成することができる。

【0019】〈負極活物質〉本発明のリチウムイオン二次電池の負極活物質には、 $c$ 軸方向の結晶子厚み $L_c$ が $1000 \text{ \AA}$ 以上であり、粉末粒子のメジアン径が $10 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下である粉末状の黒鉛質材料を用いる。この黒鉛質材料には、天然黒鉛、または、熱処理によって炭素構造が容易に変化する易黒鉛化性炭素を $2000^\circ C$ 以上の温度で熱処理することによって得られる人造黒鉛を使用することができる。これらの黒鉛質材料のなかでも、より黒鉛の結晶構造に近い（結晶性が高い）という理由から、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が $3.4 \text{ \AA}$ 未満のものを使用するのが望ましい。より好ましくは $3.36 \text{ \AA}$ 以下のものがよい。

【0020】人造黒鉛を用いる場合、原料となる易黒鉛化性炭素には、石炭、石油から得られるタールピッチを熱処理した炭素材料、コークス、メソフェーズ小球体（メソカーボンマイクロビーズ：MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等を用いることができる。これらの中でも、MCMBを用いるのがより望ましい。MCMBは、ピッチ類を $400^\circ C$ 前後で加熱する過程で得られる光学的異方性の小球体で、結晶子がラメラ状に配列している。球状形態をしていることで、比表面積が小さく電解液の分解を最小限に抑えることができる。したがって、サイクル特性がより良好なリチウムイオン二次電池を構成できるものとなる。また、結晶子端面が粒子表面に露出しているため、充放電時のリチウムイオンの吸蔵・放出がスムーズで、より出力特性に優れた電池を構成できる。

【0021】本発明のリチウムイオン二次電池では、上記天然黒鉛または人造黒鉛を粉碎し、粒度調整したものを負極活物質として用いる。粉碎の方法は特に限定するものではなく、例えば、乳鉢、ボールミル、振動ミル、ジェットミル、ロッドミル等を用いて行えばよい。調整

する粒度は、上述した理由により、メジアン径で $10 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下とする。より好ましくは、 $15 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下であり、さらに、集電体への塗布性能や電池のサイクル充放電の際の結着性から、 $15 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下の範囲に全体の80%以上の粒子が存在することが望ましい。

【0022】〈リチウムイオン二次電池の構成と製造〉本発明のリチウムイオン二次電池は、上記リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とした正極と、上記黒鉛質材料を負極活物質とした負極とを主要構成要素とし、この正極および負極、正極および負極との間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を電池ケース内に収納することによって構成することができる。

【0023】正極は、正極活物質である上記リチウムニッケル複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して、シート状のものを形成することができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、 $N$ -メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0024】負極は、負極活物質である上記黒鉛質材料の粉状体に結着剤を混合し、溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して、シート状のものを形成することができる。正極同様、結着剤には、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂を用いることができ、また、活物質、結着剤を分散させる溶剤として $N$ -メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0025】上記のように構成された正極および負極に挟装させるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のもの

を併用することもできる。

【0026】リチウム塩を溶解させる有機溶媒には、非プロトン性の有機溶媒を用いる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチラクトン、ガンマバレラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。

【0027】以上のものを構成要素とする非水電解液二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとして行うことができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極と負極との間にセパレータを挟装させ、正極、負極を交互に積層するあるいはロール状に捲回する等して電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して二次電池が完成させられる。

【0028】

【実施例】上記実施形態に基づいて、本発明のリチウムイオン二次電池を、実施例として作製した。またLcが1000Å未満であり粒子のメジアン径が10μm未満の黒鉛質材料を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池を比較例として作製し、上記実施例の二次電池と電池性能を比較した。以下にこれについて説明する。

【0029】〈実施例1のリチウムイオン二次電池〉正極活物質には、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いた。この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をモル比でそれぞれ1:0.85:0.1:0.05の割合で混合したものを、800℃の温度で焼成することにより合成したものである。負極活物質には、MCMBを2800℃で熱処理した黒鉛質材料を用いた。この黒鉛質材料は、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.36Åであり、c軸方向の結晶子厚みLcは約1200Åであった。粒度は、摩砕式粉砕機を用いて粉砕することにより、メジアン径で25μmとなるように調整した。

【0030】本二次電池の正極は以下のように作製し

た。まず、85重量部の上記 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の粉末に、導電材としてアセチレンブラック

(電気化学工業製:HS-100)を5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量部とを混合し、さらに適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加して、ペースト状の正極合材を得た。次に、この正極合材を、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスにて圧縮成形して、シート状の正極とした。

【0031】負極は、以下のように作製した。まず、上記黒鉛質材料の95重量部に、結着剤としてPVDFを5重量部混合し、さらに適量のNMPを添加して、ペースト状の負極合材を得た。次に、正極同様、この負極合材を、厚さ10μmの銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスにて圧縮成形して、シート状の負極とした。

【0032】上記正極およびそれぞれ負極を、厚さ25μmのポリエチレン製のセパレータを介して捲回し、ロール状の電極体を構成させた。この電極体を18650型電池缶に挿設し、非水電解液を注入して電極体中含浸させた後、電池缶を封口して二次電池の組付けを完了させた。なお、非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1に混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0033】〈実施例2のリチウムイオン二次電池〉上記実施例1の場合に用いたのと同じ黒鉛質材料であるが、粉砕により、粒度がメジアン径において13μmとなるように調整した黒鉛質材料を負極活物質に用いた二次電池である。この負極活物質を除いて、他の構成は実施例1の場合と同様とした。

【0034】〈比較例のリチウムイオン二次電池〉上記実施例と異なり、c軸方向の結晶子厚みLcが約600Åの黒鉛質材料であって、粉砕により、粒度がメジアン径において6μmとなるように調整した黒鉛質材料を負極活物質に用いた二次電池である。この負極活物質を除いて、他の構成は実施例1の場合と同様とした。

【0035】〈電池特性の評価〉上記実施例および比較例の二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、サイクル特性を評価した。充放電サイクル試験は、一般に電池の使用温度の上限と想定される60℃の高温下にて行った。充放電サイクル試験の条件は、比較的大電流の充放電となる2.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で4.1Vまで充電し、次いで、同じ2.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で3.0Vまで行う放電を、1サイクルとし、これを300サイクル以上行うものとした。充放電サイクル試験により求めた、各電池の各サイクルにおける正極活物質単位重量あたりの放電容量を図1に示す。

【0036】図1から明らかなように、Lcが1000Å以上で、かつ、メジアン径において10μ以上50μ

m以下となる黒鉛質材料を負極活物質に用いた実施例1および実施例2の二次電池が、 $L_c$ が1000Å未満で、かつ、メジアン径において10 $\mu$ m未満である黒鉛質材料を用いた比較例の二次電池よりも、サイクル特性において優ることが判る。また、メジアン径が13 $\mu$ mである黒鉛質材料を用いた実施例2の二次電池が、メジアン径がより好適な範囲である25 $\mu$ mの黒鉛質材料を用いた実施例1の二次電池より、若干サイクル特性が劣る。この結果は、粒子径が小さいと比表面積が大きくなり、電解液の分解反応が進行し易くなることをよく表している。

【0037】なお、比較例の二次電池が、2つの実施例の二次電池よりも初期放電容量が小さいのは、比較例で用いた負極活物質が、2つの実施例で用いた活物質より導電性が低く、また比表面積が大きいために、リテンション反応によってより多くの容量が失われたためである

と考えられる。

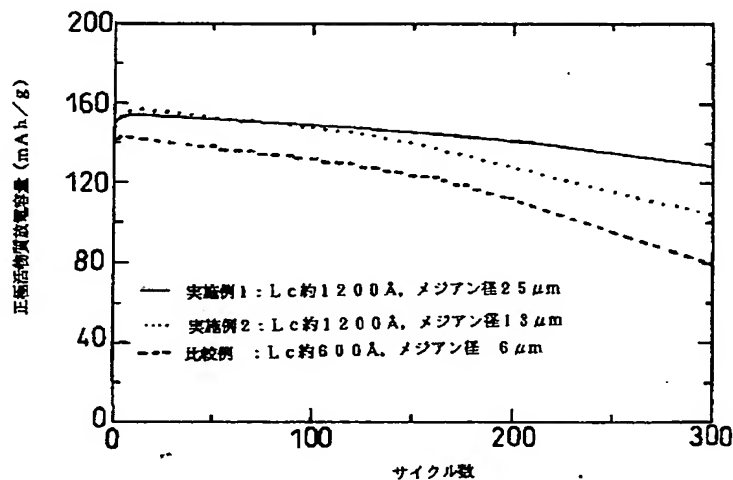
#### 【0038】

【発明の効果】本発明は、リチウムイオン二次電池を、Niサイトを他元素で置換して結晶構造の安定化を図った層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし、かつ、結晶性が高い黒鉛質材料であって粒子径を調整した黒鉛質材料を負極活物質とするように構成したものである。このような構成としたことにより、本発明のリチウムイオン二次電池は、安価な二次電池であって、電池容量を減じることなく、サイクル特性、パワー特性に優れたものとなる。また、このことから本発明は、リチウムイオン二次電池の大容量電池としての利用を大きく前進させるものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 充放電サイクル試験における、実施例、比較例の二次電池の各サイクルの放電容量を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 秀之  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 竹内 要二  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐々木 巖  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小林 哲郎  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 則竹 達夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 向 和彦  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内



F ターム (参考) 5H003 AA07 BB01 BB05 BC01 BC06  
BD00 BD01 BD02  
5H014 AA02 BB01 EE08 EE10 HH08  
5H029 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM04  
AM05 AM07 BJ02 BJ12 BJ14  
CJ02 HJ02 HJ05 HJ13 HJ14